

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172623

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

(51)Int.Cl.

C09K 11/73
C09K 11/08
C09K 11/64
C09K 11/78
C09K 11/81
H01J 61/44

(21)Application number : 11-361778

(71)Applicant : TOSHIBA CORP
TOSHIBA ELECTRONIC ENGINEERING CORP

(22)Date of filing : 20.12.1999

(72)Inventor : YOSHIMURA FUTOSHI
SUDO NOBUYUKI
TERAJIMA KENJI
IWASAKI TAKESHI
SUZUKI MASAOKI

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND FLUORESCENT LAMP USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a blue to a bluish green light emitting fluorescent substance capable of manifesting a high luminous output under excitation by ultraviolet rays at 185 nm and 254 nm wavelengths and excellent in life characteristics and to provide a fluorescent lamp using the fluorescent substance.

SOLUTION: This fluorescent substance is obtained by mixing a bivalent europium-activated alkaline earth chlorophosphate fluorescent substance substantially represented by general formula $(M1-xEu_x)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ (wherein M denotes at least one kind of element selected from Mg, Ca, Sr and Ba; and x is a number satisfying $0.001 \leq x \leq 0.10$) with a bivalent manganese-activated alkaline earth aluminate fluorescent substance substantially represented by general formula $(M1-yMn_y)O_zAl_2O_3$ (wherein M denotes at least one kind of element selected from Mg, Ca, Sr and Ba; and y and z are each a number satisfying $0.01 \leq y \leq 0.35$ and $4.5 \leq z \leq 8.0$). The fluorescent lamp has a fluorescent screen containing the fluorescent substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-172623

(P2001-172623A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 K 11/73	CPW	C 0 9 K 11/73	CPW 4 H 0 0 1
11/08		11/08	J 5 C 0 4 3
			G
11/64	CPM	11/64	CPM
11/78	CPK	11/78	CPK

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-361778

(22)出願日 平成11年12月20日(1999.12.20)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71)出願人 000221339

東芝電子エンジニアリング株式会社

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地

(72)発明者 吉村 太志

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100077849

弁理士 須山 佐一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプ

(57)【要約】

【課題】 波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下で高い発光出力を示し、かつ、ライフ特性に優れた青色乃至青緑色発光の蛍光体、およびこのような蛍光体を用いた蛍光ランプを提供する。

【解決手段】 一般式： $(M_{1-x}Eu_x)_2(PO_4)_3 \cdot Cl_2$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、xは $0.001 \leq x \leq 0.10$ を満足する数である)で実質的に表される2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体と、

一般式： $(M_{1-y}Mn_y)O \cdot zAl_2O_3$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、yおよびzはそれぞれ $0.01 \leq y \leq 0.35$ 、 $4.5 \leq z \leq 8.0$ を満足する数である)で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体とを混合する。蛍光ランプは、そのような蛍光体を含む蛍光膜を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $(M_{1-x}Eu_x)_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 x は $0.001 \leq x \leq 0.10$ を満足する数である)で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体と、

一般式： $(M_{1-y}Mn_y)O \cdot zAl_2O_3$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 y および z はそれぞれ $0.01 \leq y \leq 0.35$ 、 $4.5 \leq z \leq 8.0$ を満足する数である)で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体との混合物からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項2】一般式： $(M_{1-x}Eu_x)_{10}(PO_4)_6 \cdot Cl$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 x は $0.001 \leq x \leq 0.10$ を満足する数である)で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子と、
前記蛍光体粒子の表面に被覆された

一般式： $(M_{1-y}Mn_y)O \cdot zAl_2O_3$

(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 y および z はそれぞれ $0.01 \leq y \leq 0.35$ 、 $4.5 \leq z \leq 8.0$ を満足する数である)で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子からなることを特徴とする蛍光体。

【請求項3】請求項2記載の蛍光体において、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子の粒径(一次粒径)が $2\mu m \sim 10\mu m$ であり、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の粒径(一次粒径)が $10nm \sim 500nm$ であることを特徴とする蛍光体。

【請求項4】請求項2または3記載の蛍光体において、

2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子に対する2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の被覆量が 0.01 重量% ~ 3.0 重量%であることを特徴とする蛍光体。

【請求項5】青色発光成分、緑色発光成分および赤色発光成分を含有する蛍光体において、前記青色発光成分として、請求項1乃至4のいずれか1項記載の蛍光体を含むことを特徴とする蛍光体。

【請求項6】請求項5記載の蛍光体において、

前記緑色発光成分として、
一般式： $(Re_{1-f-g-h-i-j}Tb_fCe_g)_{10}O_3 \cdot iSiO_2 \cdot jP_2O_5 \cdot kB_2O_3$

(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 a 、 b 、 c 、 d および e

は $a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $0 < a + b < 1$ 、 $c > 0$ 、 $d > 0$ 、 $2 \times 10^{-4} \leq e \leq 6 \times 10^{-3}$ を満足する数である)で実質的に表される蛍光体、および

一般式： $(Re_{1-f-g-h-i-j}Tb_fCe_g)_{10}O_3 \cdot hAl_2O_3 \cdot iSiO_2 \cdot jP_2O_5 \cdot kB_2O_3$

(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 f 、 g 、 h 、 i 、 j および k は $f > 0$ 、 $g > 0$ 、 $0 < f + g < 1$ 、 $h \geq 0$ 、 $i \geq 0$ 、 $j \geq 0$ 、 $1 \times 10^{-4} \leq k \leq 1.8 \times 10^{-3}$ 、 $0.8 \leq h + i + j + k \leq 1.30$ を満足する数である)で実質的に表される蛍光体の群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体を含むことを特徴とする蛍光体。

【請求項7】請求項5または6記載の蛍光体において、

前記赤色発光成分として、

一般式： $(Re_{1-p}Eu_p)_2O_3$

(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 p は $0.01 \leq p \leq 0.06$ を満足する数である)で実質的に表される蛍光体を含むことを特徴とする蛍光体。

【請求項8】請求項5乃至7のいずれか1項記載の蛍光体において、

前記青色発光成分を10重量% ~ 60 重量%、前記緑色発光成分を15重量% ~ 55 重量%、前記赤色発光成分を15重量% ~ 75 重量%含有することを特徴とする蛍光体。

【請求項9】請求項1乃至8のいずれか1項記載の蛍光体を含む蛍光膜を有することを特徴とする蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、青色乃至青緑色光を発光する蛍光体およびそれを用いた蛍光ランプに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、一般照明用蛍光ランプとして、高演色性と高効率性とを同時に満足する三波長域発光型蛍光ランプが、広く普及している。この三波長域発光型蛍光ランプは、従来のハロ磷酸カルシウム蛍光体を用いるいわゆる普通型白色蛍光ランプと異なり、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する青色、緑色および赤色の各色に発光する3種類の蛍光体を適宜混合することにより、白色または所望の色の発光を得る蛍光ランプである。

【0003】最近の三波長域発光型蛍光ランプでは、青色、緑色および赤色の各蛍光体のうち、青色発光蛍光体としては、2価のユーロピウムで付活されたハロ磷酸塩蛍光体、または2価のユーロピウムもしくは2価のユーロピウムとマンガンを付活されたアルミン酸塩蛍光体が一般に使用されている。

【0004】しかしながら、これらの蛍光体にはそれぞれ

れ一長一短がある。例えば、ハロ磷酸塩蛍光体はライフ特性に優れる反面、輝度（全光束）がやや不十分である。一方、アルミン酸塩蛍光体は高輝度が得られるもののライフ特性に乏しい。また、ハロ磷酸塩蛍光体の比重が4.2前後であるのに対し、アルミン酸塩蛍光体の比重は3.8前後で、ハロ磷酸塩蛍光体を使用するとアルミン酸塩蛍光体を使用した場合に比べ蛍光体の使用重量が多くなる。

【0005】このように、従来の青色発光蛍光体には、それぞれ改良すべき点があり、未だ十分満足しうる特性を備えたものは得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、三波長域発光型蛍光ランプ用青色発光蛍光体として、ハロ磷酸塩蛍光体またはアルミン酸塩蛍光体が一般に使用されているが、未だ優れたライフ特性と高輝度を兼ね備えたものはなく、その開発が望まれている。

【0007】ところで、磷酸塩蛍光体の低輝度の問題は、ハロ磷酸塩蛍光体特有の短波長紫外線（波長185nm）による劣化（カラーセンタの生成）が原因と考えら

一般式：(M_{1-x}Eu_x)₂(PO₄)₃・Cl₂ … (1)

（式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、xは0.001≤x≤0.01）

一般式：(M_{1-y}Mn_y)O・zAl₂O₃ … (2)

（式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、yおよびzはそれぞれ0.01≤y≤0.35、4.5≤z≤8.0を満足する数である）で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体との混合物からなることを特徴としている。

【0011】上記蛍光体においては、波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下で高い出力で青色乃至青緑色に発光し、かつ、ライフ特性にも優れたものとなる。なお、これは、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体を劣化させる波長185nm紫外線を、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体が吸収するからと考えられる。

【0012】本発明においては、請求項2に記載したように、上記(1)式で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子の表面に、上記(2)式で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子を被覆する構成とすることが望ましく、波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下での発光出力をさらに高めることができる。

★ (Re_{1-a-b-c}Tb_aCe_b)₂O₃・SiO₂・aP₂O₅・bB₂O₃

（式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、a、b、c、dおよびeはa>0、b>0、0<a+b<1、c>0、d>0、2×10

＊れている。すなわち、蛍光ランプの励起源である水銀放電プラズマが発する紫外線には、波長254nmの紫外線の他に、わずかではあるが波長185nmの紫外線が含まれており、この短波長の紫外線がカラーセンタを生成する結果、ハロ磷酸塩蛍光体の輝度が低下するものと考えられている。

【0008】このため、劣化の原因である短波長紫外線を吸収する吸収剤を磷酸塩蛍光体粒子の表面に被覆することが検討されている。しかしながら、波長185nm紫外線の吸収と波長254nmの紫外線の透過のバランスを取ることが難しいため、未だその技術を確立するまでには至っていないのが実状である。

【0009】本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下で高い発光出力を示し、かつ、ライフ特性に優れた青色乃至青緑色発光の蛍光体、およびこのような蛍光体を用いた蛍光ランプを提供することを目的としている。

【0010】
【課題を解決するための手段】本発明の蛍光体は、

※10を満足する数である）で実質的に表される2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体と、

★【0013】この場合、請求項3に記載したように、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子の粒径（一次粒径）が2μm～10μmであり、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の粒径（一次粒径）が10nm～500nmであることが望ましい。なお、本発明でいう粒径は、いわゆる通気法によるもので、具体的には、ジブチルフタレートモノメタ液として使用し、断面積64mm²、厚さ40mmの粉体層を形成した測定セルに空気を透過させ、コゼニカーマン式により比表面積を求め算出した値である。

【0014】また、請求項4に記載したように、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ磷酸塩蛍光体粒子に対する2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の被覆量が0.01重量%～3.0重量%であることが望ましい。

【0015】また、本発明の蛍光体は、請求項5に記載したように、青色発光成分、緑色発光成分および赤色発光成分を含有する蛍光体において、前記青色発光成分として、上記した蛍光体を含むことを特徴としている。

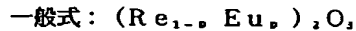
【0016】ここで、前記緑色発光成分としては、請求項6に記載したように、一般式：

— (3) —

“≤e≤6×10⁻¹”を満足する数である）で実質的に表される蛍光体、および一般式：



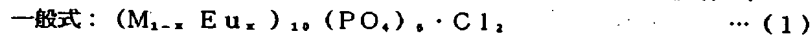
(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 $f > 0$ 、 $g > 0$ 、 $0 < f + g < 1$ 、 $h \geq 0$ 、 $i \geq 0$ 、 $j \geq 0$ 、 $1 \times 10^{-6} \leq k \leq 1.8 \times 10^{-4}$ 、 $0.8 \leq h + i + j + k \leq 1.30$ を満足する数である)で実質的に表される蛍光体の*



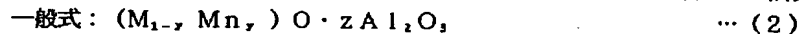
(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 p は $0.01 \leq p \leq 0.06$ を満足する数である)で実質的に表される蛍光体を使用することが望ましい。

【0018】さらに、本発明の蛍光ランプは、上記した本発明の蛍光体を含む蛍光膜を有することを特徴としている。

【0019】このような蛍光ランプにおいては、波長18※



(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 x は $0.001 \leq x \leq 0.06$ を満足する数である)で実質的に表される2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体と、



(式中、MはMg、Ca、SrおよびBaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、 y および z はそれぞれ $0.01 \leq y \leq 0.35$ 、 $4.5 \leq z \leq 8.0$ を満足する数である)で実質的に表される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体との混合物からなるものである。

【0022】上記(1)式および(2)式における x 、 y 、および z の値の範囲の限定理由は次の通りである。

【0023】2価のユーロビウム(Eu)の含有量を示す x の値が0.001未満であると、蛍光体中の付活剤の濃度が低くなって発光効率が低下し、十分な輝度を得ることができない。逆に x の値が0.10を超えると濃度消光などにより輝度が著しく低下する。この x の値は0.01~0.05の範囲とすることがより好ましい。

【0024】マンガン(Mn)の含有量を示す y の値が0.01未満であると、蛍光体中の付活剤の濃度が低くなって発光効率が低下し、十分な輝度を得ることができない。逆に y の値が0.35を超えると濃度消光などにより輝度が著しく低下する。この y の値は0.05~0.20の範囲とすることがより好ましい。

【0025】アルミニウム(Al)の含有量を示す z の値が4.5未満あるいは8.0以上であると結晶性が不良となり波長185nmの紫外線を効率良く吸収し発光することができない。この z の値は5.5~6.5の範囲とすることがより好ましい。

【0026】上記2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体は、波長254nmの紫外線を効率よく吸収し、青色乃至青緑色光を効率よく発光する。一方、上記2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子は、図1に示すような励起スペクトルを有するものであり、波長185nmの紫外線を吸収し、青色乃

* 群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体を使用することが望ましい。

【0017】また、赤色発光成分としては、請求項7に記載したように、

※ 5nmおよび波長254nmの紫外線励起下で高い出力で青色乃至青緑色に発光し、かつ、ライフ特性にも優れた蛍光体を含むため、高輝度化が図られるとともに、寿命特性にも優れたものとなる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0021】本発明の蛍光体は、

★ 10を満足する数である)で実質的に表される2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体と、

至青緑色光を発光する。したがって、これらを混合した上記蛍光体は、水銀放電プラズマの発する波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下で非常に効率よく青色乃至青緑色光を発光する。

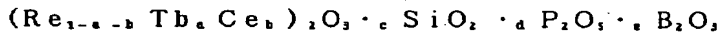
【0027】本発明においては、上記2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子の表面に、上記2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子を被覆する構成とすることが望ましい。これにより、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体の発光効率を低下させる波長185nmの励起光がほとんど2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体で吸収されてしまうため、波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下での発光出力をさらに高めることができる。

【0028】このように2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子の表面に2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子が被覆された蛍光体を得るには、例えば0.1重量%程度のアクリル樹脂水溶液を入れた容器に、まず、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子を投入し、十分に攪拌した後、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子を加えてさらに攪拌を続け、均一な懸濁液となったところで、ろ過、乾燥すればよい。

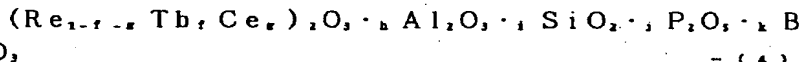
【0029】なお、この場合、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子には、粒径(一次粒径)が $2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ のものを、また、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子には、粒径(一次粒径)が $10\text{nm} \sim 500\text{nm}$ のものを使用することが望ましい。より望ましい粒径は、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子が $4\mu\text{m} \sim 6\mu$

m、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子が20nm～50nmの範囲である。2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子の粒径が、2μm未満では結晶性が不十分で発光効率が低下し、逆に、10μmを超えると、均一な蛍光面を得るのが困難になる。また、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の粒径が、10nm未満では結晶性が不良で185nmの紫外線を効率よく吸収し発光することができず、逆に、500nmを超えると2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子表面への被覆が困難になる。なお、前述したような単に混合するだけの場合には、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の粒径は500nmを超えていてもよい。但し、あまり大きいと蛍光ランプの発光出力を低下させる作用があることから、その場合でも粒径は3.0μmを超えない範囲とすることが望ましい。

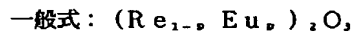
【0030】また、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子に対する2価のマンガン付活 *



(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、a、b、c、dおよびeはa>0、b>0、0<a+b<1、c>0、d>0、2×10⁻⁴※



(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、f、g、h、i、jおよびkはf>0、g>0、0<f+g<1、h≥0、i≥0、j≥0、1×10⁻⁴≤k≤1.8×10⁻⁴、0.8≤h+i+j+k≤★



(式中、ReはY、GdおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、かつ、pは0.01≤p≤0.06を満足する数である)で実質的に表される蛍光体を用いることが好ましい。

【0034】なお、本発明の青色発光蛍光体と他の緑色発光成分などとの混合比は、目的とする発光色に応じて適宜設定することができるが、2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の粒径が1.0μm程度以上の場合には、本発明の青色発光蛍光体を10重量%～60重量%含有させるようにすることが望ましく、この範囲を外れると本発明による効果が十分得られなくなるおそれがある。より好ましい範囲は15重量%～40重量%の範囲である。また、この場合、緑色発光成分は15重量%～55重量%、赤色発光成分は15重量%～75重量%含有させるようにすることが望ましい。

【0035】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0036】実施例1

SrHPO₄ 8.20 mol、CaCO₃ 0.50 mol、Ba 50

*アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の被覆量としては、0.01重量%～3.0重量%の範囲が望ましく、被覆量が0.01重量%未満では、輝度向上効果が十分得られず、また、3.0重量%を超えると、2価のユーロビウム付活アルカリ土類クロロリン酸塩蛍光体粒子の波長254nm紫外線の吸収を阻害し、発光輝度を低下させるおそれがある。この2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の被覆量のより好ましい範囲は、0.05重量%～1.0重量%である。

【0031】本発明においては、上記蛍光体に、緑色発光成分と赤色発光成分を含有させることができる。このような蛍光体は、三波長域発光型蛍光ランプに適用されるものである。ここで、緑色および赤色発光成分としての蛍光体は、特に限定されるものではないが、波長254nmおよび185nm紫外線による発光効率に優れる蛍光体を使用することが好ましい。

【0032】例えば、緑色発光成分としては、一般式:



※⁻⁴≤e≤6×10⁻⁴を満足する数である)で実質的に表される蛍光体、および一般式:



★1.30を満足する数である)で実質的に表される蛍光体の群から選ばれる少なくとも1種の蛍光体を用いることが望ましい。

【0033】また、赤色発光成分としては、



Cl₂ 1.50 mol、SrCl₂ 4.00 mol、Eu₂O₃ 0.05 molを正確に秤量してボールミルに入れ十分に混合した。次いで、この原料混合物をアルミナるつばに入れ、還元性雰囲気(水素10%+窒素90%)中にて1500℃で3時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、純粋で十分に洗浄した後、ろ過、乾燥して、(Sr_{0.99}Ba_{0.01}Ca_{0.01}Eu_{0.01})₂(PO₄)₃・Cl₂で表されるクロロリン酸塩蛍光体(粒径4.5μm)を得た。なお、粒径は、前述した通気法において、粉体層の重量を5.0gとして算出したものである。

【0037】また、BaCO₃ 0.9 mol、MnCO₃ 0.1 mol、Al₂O₃ 6.0 mol、H₂BO₃ 1.3 molを正確に秤量してボールミルに入れ十分に混合した。次いで、この原料混合物をアルミナるつばに入れ、還元性雰囲気(水素10%+窒素90%)中にて1500℃で3時間焼成した。得られた焼成物を粉砕し、純粋で十分に洗浄した後、ろ過、乾燥して、(Ba_{0.99}Mn_{0.01})Al_{1.2}O_{1.9}で表されるアルミン酸塩蛍光体(粒径60nm)を得た。なお、粒径は、前述した通気法において、粉体層の重量を2.0gとして算出したものである。

【0038】次に、0.1重量%のアクリル樹脂水溶液800ccを入れた容器（容量1000cc）に、まず、 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ 蛍光体0.1gを入れ、十分に攪拌した後、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体100gを加えさらに攪拌を続けた。均一な懸濁液となったところで、ろ過、乾燥して、本発明にかかる青色発光蛍光体を得た。この青色発光蛍光体をSEM（走査型電子顕微鏡）にて観察したところ、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体表面に、 $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ 10 蛍光体が均一に被覆されているのが確認された。

【0039】続いて、このようにして得た青色発光蛍光体と、 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.01\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.001\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.002\text{SiO}_2$ で表される緑色発光蛍光体と、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体とを、表2に示すような配合比となるように秤量し、十分に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0040】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径4.5 μm ）のみからなる青色発光蛍光体を用いて、実施例1と同様にして、三波長型蛍光ランプを作製した。（比較例1）

上記実施例1および比較例1で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量（総量）および色温度を測定した。その結果を表2に併せ示す。なお、実施例1における明るさおよび付着量は、比較例1による測定値を100としたときの相対値で示した。

【0041】実施例2

出発原料を変え、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径5.5 μm ）および $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ で表されるアルミン酸塩蛍光体（粒径50nm）を得、さらに、これらを混合して、本発明にかかる青色発光蛍光体を得た。この青色発光蛍光体をSEMにて観察したところ、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体の表面に $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ 蛍光体が被覆されているのが確認された（被覆量0.3重量%）。

【0042】次いで、このようにして得た青色発光蛍光体と、 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.05\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.005\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.008\text{SiO}_2$ で表される緑色発光蛍光体と、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1})_2\text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体とを、表2に示すような配合比となるように秤量し、十分に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0043】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径5.5 μm ）のみからなる青色発光蛍光体を用いて、実施例2と同様にして、三波長型蛍

光ランプを作製した。（比較例2）

上記実施例2および比較例2で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量および色温度を測定した。その結果を表2に併せ示す。なお、実施例2における明るさおよび付着量は、比較例2による測定値を100としたときの相対値で示した。

【0044】実施例3

出発原料を変え、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径5.0 μm ）および $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ で表されるアルミン酸塩蛍光体（粒径80nm）を得、さらに、これらを混合して、本発明にかかる青色発光蛍光体を得た。この青色発光蛍光体をSEMにて観察したところ、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体の表面に $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ 蛍光体が被覆されているのが確認された（被覆量0.2重量%）。

【0045】次いで、このようにして得た青色発光蛍光体と、 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.003\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.010\text{SiO}_2$ で表される緑色発光蛍光体と、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_2\text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体とを、表2に示すような配合比となるように秤量し、十分に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0046】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径5.0 μm ）のみからなる青色発光蛍光体を用いて、実施例3と同様にして、三波長型蛍光ランプを作製した。（比較例3）

上記実施例3および比較例3で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量および色温度を測定した。その結果を表2に併せ示す。なお、実施例3における明るさおよび付着量は、比較例3による測定値を100としたときの相対値で示した。

【0047】実施例4

出発原料を変え、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロリン酸塩蛍光体（粒径4.0 μm ）および $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ で表されるアルミン酸塩蛍光体（粒径200nm）を得、さらに、これらを混合して、本発明にかかる青色発光蛍光体を得た。この青色発光蛍光体をSEMにて観察したところ、 $(\text{Sr}_{0.9}\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体の表面に $(\text{Ba}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Al}_{1.2}\text{O}_3$ 蛍光体が被覆されているのが確認された（被覆量0.6重量%）。

【0048】次いで、このようにして得た青色発光蛍光体と、 $(\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Tb}_{0.1})_2\text{O}_3 \cdot 1.02\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.003\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.020\text{SiO}_2 \cdot 0.0001\text{B}_2\text{O}_3$ で表される緑色発光蛍光体と、 $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Eu}_{0.01})_2\text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体とを、表2に示すような

配合比となるように秤量し、十分に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0049】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.88}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロ磷酸塩蛍光体（粒径 $4.0\mu\text{m}$ ）のみからなる青色発光蛍光体を用いて、実施例4と同様にして、三波長型蛍光ランプを作製した。（比較例4）

上記実施例4および比較例4で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量および色温度を測定した。その結果を表2に併せ示す。なお、実施例4における明るさおよび付着量は、比較例4による測定値を100としたときの相対値で示した。

【0050】実施例5

出発原料を変え、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_{0.77}\text{Ba}_{0.13}\text{Ca}_{0.08}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロ磷酸塩蛍光体（粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）および $(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ で表されるアルミン酸塩蛍光体（粒径 30nm ）を得、さらに、これらを混合して、本発明にかかる青色発光蛍光体を得た。この青色発光蛍光体をSEMにて観察したところ、 $(\text{Sr}_{0.77}\text{Ba}_{0.13}\text{Ca}_{0.08}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体の表面に*

* $(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ 蛍光体が被覆されているのが確認された（被覆量0.05重量%）。

【0051】次いで、このようにして得た青色発光蛍光体と、 $(\text{La}_{0.70}\text{Ce}_{0.20}\text{Tb}_{0.10})_2\text{O}_3 \cdot 1.00\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.010\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.050\text{SiO}_2 \cdot 0.00003\text{B}_2\text{O}_3$ で表される緑色発光蛍光体と、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.01})_2\text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体とを、表2に示すような配合比となるように秤量し、十分に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0052】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.88}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.04}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロ磷酸塩蛍光体（粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）のみからなる青色発光蛍光体を用いて、実施例5と同様にして、三波長型蛍光ランプを作製した。（比較例5）

上記実施例5および比較例5で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量および色温度を測定した。その結果を表2に併せ示す。なお、実施例5における明るさおよび付着量は、比較例5による測定値を100としたときの相対値で示した。

【0053】

【表1】

	青色蛍光体構成				
	クロロ磷酸塩蛍光体		アルミン酸塩蛍光体		
	組成式	粒径(μm)	組成式	粒径(nm)	被覆量(wt%)
実施例1	$(\text{Sr}_{0.82}\text{Ba}_{0.12}\text{Ca}_{0.02}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.5	$(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	60	0.1
実施例2	$(\text{Sr}_{0.80}\text{Ba}_{0.10}\text{Ca}_{0.05}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	5.5	$(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	50	0.3
実施例3	$(\text{Sr}_{0.72}\text{Ba}_{0.02}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	5.0	$(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	80	0.2
実施例4	$(\text{Sr}_{0.77}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.0	$(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	200	0.6
実施例5	$(\text{Sr}_{0.77}\text{Ba}_{0.12}\text{Ca}_{0.02}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.5	$(\text{Ba}_{0.88}\text{Mn}_{0.12})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	30	0.05
比較例1	$(\text{Sr}_{0.72}\text{Ba}_{0.21}\text{Ca}_{0.03}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.5	—	—	—
比較例2	$(\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.33}\text{Ca}_{0.10}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	5.5	—	—	—
比較例3	$(\text{Sr}_{0.80}\text{Ba}_{0.12}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	5.0	—	—	—
比較例4	$(\text{Sr}_{0.88}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.01}\text{Eu}_{0.02})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.0	—	—	—
比較例5	$(\text{Sr}_{0.88}\text{Ba}_{0.08}\text{Ca}_{0.02}\text{Eu}_{0.01})_{10}(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{Cl}_2$	4.5	—	—	—

【0054】

40 【表2】

	蛍光体配合比 (wt%)			蛍光体ランプ特性		
	青色発光蛍光体	緑色発光蛍光体	赤色発光蛍光体	付着量(相対値)	明るさ(相対値)	色温度 (K)
実施例 1	25.0	32.5	42.5	93.0	103.5	5000
実施例 2	34.5	35.0	30.5	92.0	106.0	6500
実施例 3	27.5	30.5	42.0	93.0	104.0	5000
実施例 4	8.5	35.0	56.5	94.5	102.5	3500
実施例 5	18.0	37.5	44.5	91.0	105.5	4200
比較例 1	29.0	31.0	40.0	100.0	100.0	5000
比較例 2	40.0	33.0	27.0	100.0	100.0	6500
比較例 3	32.0	29.0	39.0	100.0	100.0	5000
比較例 4	12.0	34.0	54.0	100.0	100.0	3500
比較例 5	22.5	35.0	42.5	100.0	100.0	4200

【0055】実施例6

出発原料を変え、実施例1と同様にして、 $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ba}_{0.1}, \text{Ca}_{0.0}, \text{Eu}_{0.01})_{1.0} (\text{PO}_4)_8 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロ磷酸塩蛍光体 (粒径 $5.0\mu\text{m}$) および $(\text{Ba}_{0.8}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{1.2}, \text{O}_3)$ で表されるアルミン酸塩蛍光体 (粒径 $2.5\mu\text{m}$) を得た。

【0056】次いで、このようにして得た $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ba}_{0.1}, \text{Ca}_{0.0}, \text{Eu}_{0.01})_{1.0} (\text{PO}_4)_8 \cdot \text{Cl}_2$ 蛍光体を36.5重量%、 $(\text{Ba}_{0.8}, \text{Mn}_{0.1}, \text{Al}_{1.2}, \text{O}_3)$ 蛍光体を5.0重量%、 $(\text{La}_{0.9}, \text{Ce}_{0.05}, \text{Tb}_{0.05})_2 \text{O}_3 \cdot 1.02\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.00005\text{B}_2\text{O}_3$ で表される緑色発光蛍光体 (粒径 $4.0\mu\text{m}$) を33.5重量%、 $(\text{Y}_{0.9}, \text{Eu}_{0.05})_2 \text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体 (粒径 $4.0\mu\text{m}$) を30.0重量%の割合で均一に混合した。この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。

【0057】また、比較のために、 $(\text{Sr}_{0.7}, \text{Ba}_{0.1}, \text{Ca}_{0.0}, \text{Eu}_{0.01})_{1.0} (\text{PO}_4)_8 \cdot \text{Cl}_2$ で表されるクロロ磷酸塩青色発光蛍光体 (粒径 $5.0\mu\text{m}$) を38.5重量%、 $(\text{La}_{0.9}, \text{Ce}_{0.05}, \text{Tb}_{0.05})_2 \text{O}_3 \cdot 1.02\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.00005\text{B}_2\text{O}_3$ で表される緑色発光蛍光体 (粒径 $4.0\mu\text{m}$) を33.5重量%、 $(\text{Y}_{0.9}, \text{Eu}_{0.05})_2 \text{O}_3$ で表される赤色発光蛍光体 (粒径 $4.0\mu\text{m}$) を28.0重量%の割合

で均一に混合し、この混合蛍光体を用い、常法により、三波長型蛍光ランプを作製した。(比較例6) 上記実施例6 および比較例6 で得られた蛍光ランプについて、明るさ、蛍光体の付着量および色温度を測定したところ、比較例6 による明るさおよび蛍光体の付着量をそれぞれ100としたとき、実施例6 における明るさおよび蛍光体の付着量はそれぞれ102.0および96.0であった。また、色温度はいずれも6500Kであった。

【0058】上述した測定結果からも明らかなように、実施例に係る蛍光体は比較例のものに比べ付着量が減少しているにもかかわらず、明るさが向上している。

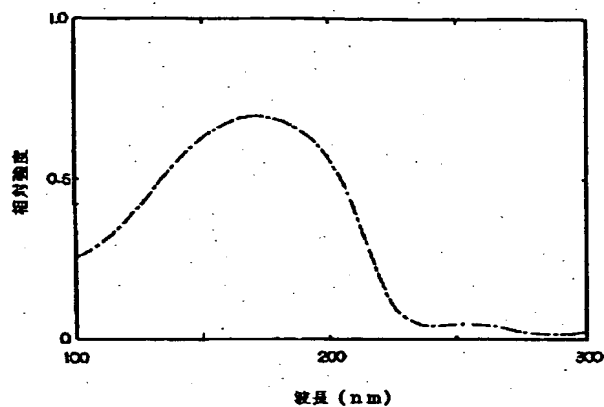
【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、波長185nmおよび波長254nmの紫外線励起下で高い発光出力を示し、かつ、ライフ特性にも優れた青色乃至青緑色発光の蛍光体、およびそのような蛍光体を用いた輝度の高い蛍光ランプを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に使用される2価のマンガン付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体粒子の励起スペクトル分布を示す図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C09K 11/81
H01J 61/44

識別記号

CPR

FI

C09K 11/81
H01J 61/44

サーマコード (参考)

CPR
N

(72)発明者 須藤 伸行

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 寺島 賢二

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 岩崎 剛

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

(72)発明者 鈴木 正明

神奈川県川崎市川崎区日進町7番地1 東
芝電子エンジニアリング株式会社内

Fターム (参考) 4H001 CA05 CA07 XA04 XA05 XA08

XA12 XA13 XA14 XA15 XA17

XA20 XA38 XA39 XA57 XA64

YA25 YA58 YA63 YA65

5C043 AA07 CC09 DD28 EB04 EC03

EC16